PHOSPHOR FOR VACUUM ULTRAVIOLET EXCITATION AND LUMINOUS ELEMENT

Publication number: JP2003238955
Publication date: 2003-08-27

Inventor: YAMAUCHI SHOICHI; YAMADA ATSUSHI; TODOKO

SHIGEHISA; TAKAHATA TSUTOMU

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- international: C09K11/64; C09K11/64; (IPC1-7): C09K11/64

- european:

Application number: JP20020046071 20020222 Priority number(s): JP20020046071 20020222

Report a data error here

Abstract of JP2003238955

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphor for stable vacuum ultraviolet excitation having a good life characteristic which displays a high luminance blue color in the vacuum ultraviolet excitation and a luminous element comprising the same.

SOLUTION: The phosphor for vacuum ultraviolet excitation is activated by bivalent europium, represented by the following compositional formula: (Sr<SB>1-x-y</SB>, Ba<SB>x</SB>, Eu<SB>y</SB>)<SB>2</SB>Al<SB>n</SB>O<SB>1.5n+2</SB>(wherein x, y and n are each a number in ranges of 0<=x<=0.25, 0<y<=0.1, 0<x+y<=0.25 and 5.0<=n<=7.0, respectively). The luminous element comprises the same.

COPYRIGHT: (C)2003, JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-238955

(P2003-238955A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51) Int.Cl.7 C09K 11/64 識別記号

CPM

 \mathbf{F} I C09K 11/64 テーマコート*(参考) 4H001

CPM

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号	特願2002-46071(P2002-46071)	(71)出顧人	000003300
			東ソー株式会社
(22)出願日	平成14年2月22日(2002.2.22)	Ì	山口県周南市開成町4560番地
		(72)発明者	山内 正一
			神奈川県大和市中央林間 4 -16-7-401
		(72)発明者	山田 敦司
			神奈川県相模原市上溝1-4-6
		(72)発明者	戸床 茂久
			神奈川県横浜市青葉区たちばな台2-7-
			3
		(72)発明者	高畑の努
		(= , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	神奈川県横浜市青葉区あかね台1-4-5
			11 to 20 control of the control of t
			最終頁に続く
		1	AUR HILL

(54) 【発明の名称】 真空紫外線励起用蛍光体及び発光素子

(57)【要約】

【課題】真空紫外線励起において高輝度な青色を呈す る、寿命特性の良い安定な真空紫外線励起用蛍光体及び それを備えた発光素子を提供する。

【解決の手段】 2 価のユーロピウムで付活され、下記組 成式で表されることを特徴とする真空紫外線励起用蛍光

(Sr_{1-x-y}, Ba_x, Eu_y)₂Al_nO_{1.5n+2} (式中、xは0≤x≤0.25、yは0<y≤0.1、 0<x+y≤0.25、nは5.0≤n≤7.0の範囲 の数である。) 及びこれを備えた発光素子を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】2価のユーロピウムで付活され、下記組成式で表されることを特徴とする真空紫外線励起用蛍光体。

 $(Sr_{1-x-y}, Ba_x, Eu_y)_{2}AI_nO_{1.5n+2}$ (式中、xは $0 \le x \le 0$. 25、yは $0 < y \le 0$. 1、 $0 < x + y \le 0$. 25、nは5. $0 \le n \le 7$. 0の範囲の数である。)

【請求項2】希ガス中の放電で得られる真空紫外線により励起して発光できる発光源として、請求項1に記載の真空紫外線励起用蛍光体を備えることを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は真空紫外線励起により、高輝度の青色発光を呈し、化学的に安定なユーロピウム付活酸化物蛍光体及びそれを用いた発光素子に関する。

[0002]

【従来の技術】真空紫外線は波長が200nmより短い紫外線であり、大気中の02等により吸収されるため、真空中や真空紫外線を吸収しない希ガス等の雰囲気中でのみ励起源として利用可能である。その制約のため、従来は蛍光体の励起源としてはあまり利用されず、専ら水銀放電等により発生する200nmから400nmの波長の紫外線が利用されてきた。

【0003】近年、プラズマディスプレイパネル(PDP)や希ガスランプ等の真空紫外線励起により蛍光体を発光させる機構を有する発光素子の開発が盛んになってきた。中でも、PDPは陰極線管(CRT)やカラー液晶ディスプレイでは困難とされる大画面平面ディスプレイとして期待されている。

【0004】PDPは多数の微小放電セルをマトリックス状に配置して構成された表示素子である。各放電セル内の空間にはHe一Xe、Ne-Xe、Ar等の希ガスが封入されており、その希ガスの放電で得られる波長が147、173nmの真空紫外線により蛍光体が励起され、可視光を発する。光の3原色である青色、緑色、赤色蛍光体が各放電セルに塗布され、フルカラー表示を行っている。

【0005】また、希ガスランプは希ガスの放電で得られる真空紫外線により蛍光体を励起し、可視光を発する機構のランプである。従来から使用している蛍光ランプは水銀の環境への影響が懸念されている。希ガスランプは水銀を使用しないため、環境問題の観点から注目されている。

【0006】真空紫外線励起用蛍光体、特にPDP用はCRT用や蛍光ランプ用蛍光体を中心に探索され、既に3原色が提案されている。青色蛍光体としては例えばBaMgAI10017: Eu、緑色蛍光体としては例えばZ

n2SiO4:Mn、BaAI₁₂O₁₉:Mn、赤色蛍光体としては例えば(Y、Gd)BO₃:Euが現在、使用されている。この中で、青色蛍光体のBaMgAI₁₀O₁₇:Euは、他色蛍光体に比べ、パネル製造時の熱処理による劣化、および、真空紫外線による経時劣化が顕著であり、寿命特性の優れた新たな真空紫外線励起用蛍光体が望まれている。

【0007】また、本発明に関連する2価のユーロピウムで付活されたアルカリ土類アルミン酸塩は、蛍光ランプ用蛍光体として検討された経緯があり、例えば、特開昭59-215384号公報等に記載されているが、蛍光ランプ用として特に優れた特性を示さなかったことから、実用化には至っていない。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、真空紫外線励起において高輝度な青色を呈する、寿命特性の良い安定な真空紫外線励起用蛍光体及びそれを備えた発光素子を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、アルカリ土類アルミン酸塩に2価のユーロピウムを付活した化合物が真空紫外線励起において高輝度な青色発光を呈し、寿命特性の良い安定な蛍光体であることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

【 O O 1 1 】本発明の蛍光体は2価のユーロピウムで付活され、下記組成式で表されることを特徴とする真空紫外線励起用蛍光体である。

 $(Sr_{1-x-y}, Ba_x, Eu_y)_2AI_nO_{1.5n+2}$ (式中、xは $0 \le x \le 0$. 25、yは $0 < y \le 0$. 1、 $0 < x + y \le 0$. 25、nは5. $0 \le n \le 7$. 0の範囲の数である。)

なお、本発明の真空紫外線励起用蛍光体は、上記の蛍光体であって、斜方晶型の結晶構造を有する $Sr_2AI_6OI_1$ を基体とする。この化合物の結晶構造は、J. EI_e ctrochem. Soc., VoI. 136 (No. 7), 2119~2123頁(1989年)に記載されている。

【 O O 1 2】また、本発明の発光素子は、希ガス中の放電で得られる真空紫外線により励起して発光できる発光源として、上記の真空紫外線励起用蛍光体を備えることを特徴とする発光素子である。なお、本発明の発光素子としては、例えば、可視光を発する照明用の希ガスランプやプラズマディスプレイパネル(PDP)を構成する放電セル等を例示することができる。

【0013】本発明の蛍光体は、 $Sr_2Al_6O_{11}$ を基体とし、Euを付活剤として含有するものである。基体となる $Sr_2Al_6O_{11}$ 中のSrはBaにより置換することができる。

【0014】本発明蛍光体中のBa量xは $0 \le x \le 0$. 25 となる範囲が好ましい。Ba量xが0. 25 を越えると Sr_2A I_6O_{11} の結晶構造が得にくくなり、副生成物が生成し、発光強度が低下するため、好ましくない。本発明蛍光体の組成において、Sr よりBa への置換量が増加すると、 Sr_2A I_6O_{11} の格子定数が僅かに増加し、発光スペクトルは徐々に短波長側にシフトする。特開昭 59-215384 号公報の記載では、Sr をBa によって置換すると Sr_2A I_6O_{11} の結晶構造を維持しながら、発光スペクトルは、長波長の方へ変位するとあり、本発明の結果は先願とは本質的に異なる。

【0015】本発明蛍光体中のEu量yは $0 < y \le 0$. 1となる範囲が好ましく、さらに、 $0.01 \le y \le 0$. 05となる範囲が好ましい。これは、この範囲内で発光効率の最大値が得られるからである。一方、Eu量yが0.1を越えると濃度消光のため、発光効率が低下し、好ましくない。

【0016】また、上記Ba量xとEu量yの関係において、 $0 < x + y \le 0$. 25となる範囲が好ましい。Ba量xとEu量yの和が0. 25を超えると Sr_2A 16011の結晶相が得にくくなり、発光強度が低下するため好ましくない。

【OO18】次に本発明蛍光体の製造方法の一例を示す。

【 O O 1 9】本発明の蛍光体の原料は酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、水酸化物など焼成処理中に容易に酸化物になるものを使用することができる。

【0020】ストロンチウム原料としては、例えば、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、蓚酸ストロンチウム、ストロンチウムのアルコキシドを使用することができる。

【0021】バリウム原料としては、例えば、酸化バリウム、炭酸バリウム、塩化バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、酢酸バリウム、酢酸バリウム、バリウムのアルコキシドを使用することができる。アルミニウム原料としては、例えば、αーアルミナ、ァーアルミナ、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、フッ化アルミニウム、アルミニウムのアルコキシドを使用することができる。

【0022】ユーロピウム原料としては、例えば、酸化 ユーロピウム、塩化ユーロピウム、フッ化ユーロピウム を使用することができる。

【0023】これらの原料を所定量秤量し、混合する。 混合方法は公知の方法を使用することができ、湿式混合、乾式混合のどちらでもよい。また、ゾルゲル法、共 沈法などの化学反応を利用して原料を調製することもで きる。

【0024】次に、目的の化合物を得るために、蛍光体原料に対して0.1~10重量%の硼酸や酸化硼素といった硼素化合物を添加し、混合する。

【0025】この原料混合物をアルミナるつぼ等の耐熱容器に入れて、不活性ガス中または、水素ガスなどの還元雰囲気中、900~1400℃で、1~50時間焼成することで、本発明蛍光体を得ることができる。さらに好ましい焼成温度は、1000~1150℃である。焼成雰囲気としては、特に体積比で1~5%の水素を含すする不活性ガスを用いると、付活剤であるEuが2価の状態に良好に保持され、発光強度の強い蛍光体が得られるため好ましい。得られた蛍光体を粉砕し、再焼成を繰り返すことも、均質な蛍光体粉末を得るために有効である。その場合は、最終の焼成において、還元雰囲気であればよい。

【0026】次に、この蛍光体を目的の純度、粒度に調整するために必要に応じ、粉砕、水洗、乾燥、篩い分けを行い、使用する。

【0027】以上のようにして本発明蛍光体は製造できるが、本発明は、従来より評価されていた254nmといった波長の紫外線を励起光源とした蛍光体にも使用可能であるが、146nm、173nmといった波長の真空紫外線を励起光源とした蛍光体として特に有用である。このような短波長域において十分な蛍光量を有し、かつ実施例にも記載のような、発光強度を維持できる蛍光体は実用上極めて有用である。

【0028】また、本発明蛍光体は、希ガス中の放電で得られる真空紫外線により励起して発光できる発光源として備え、例えば、PDP(プラズマディスプレイパネル)用の発光素子として用いることができる。

[0029]

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、本実施例においては、得られた蛍光体の、結晶構造の同定、真空紫外線蛍光評価、熱劣化試験、経時劣化試験は、各々以下のようにして行った。

(1) 結晶構造

粉末の結晶構造は粉末 X 線回折装置(マック・サイエンス社製M P X 3)により同定した。 X 線源としては C u ー K α 線を使用した。

(2)発光評価

・紫外線蛍光評価

市販の分光蛍光光度計(FP-777、日本分光製)を 用い、254nmの紫外線による発光スペクトルを測定 した。

· 真空紫外線蛍光評価

光源として、146nm及び172nmのエキシマランプ(ウシオ電機製)を使用し、真空チャンバー内にサンプルをセットし、真空度0.1torrにて、発光スペクトルを測定した。

(3) 熱劣化試験

蛍光体を大気中、600℃、1時間熱処理した後に254nmの紫外線及び146nmの真空紫外線蛍光評価を行った。発光強度の維持率は下記の式から求めた。 発光強度の維持率(%) = (熱処理後の発光ピーク強度) / (初期の発光ピーク強度) × 100

(4) 経時劣化試験

254nmの紫外線及び146nmの真空紫外線(エキシマランプ:ウシオ電機製)を10時間照射した後の発光強度を測定した。発光強度の維持率は下記の式から求めた。

発光強度の維持率(%)=(10時間照射後の発光ピー ク強度)/(初期の発光ピーク強度)×100

(実施例1) 蛍光体原料として、 $SrCO_3$ 5.68 g、 Al_2O_3 5.95 g、 Eu_2O_3 0.068 g、 H_3BO_3 0.10 gの各原料を秤量し、混合した。この混合物をアルミナ製容器に入れ、電気炉に導入し、5 vol_8 の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100℃で8時間焼成し、蛍光体を得た。この蛍光体の組成は $Srl_98Eu_0.02Al_6O_11$ であった。得られた蛍光体の粉末X線回折結果を図1に示す(図1中、1と付した下段のプロファイル)。斜方晶型の構造を有する $Sr_2Al_6O_{11}$ の回折パターンを示した。

【0030】(実施例2) 蛍光体原料として、SrCO 3 5.61g、Al2O3 5.34g、Eu2O3 0.14g、H3BO3 0.20gの各原料を秤量し、混合した。この混合物をアルミナ製容器に入れ、電気炉に導入し、5vol%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉砕し、再度、電気炉に導入し、5vol%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100℃で2時間焼成し、蛍光体を得た。この蛍光体の組成はSr1.96 Eu0.04Al5.4O10.1であった。X線回折の結果、斜方晶型の構造を有するSr2Al6O11の回折パターンを示した。

【0031】(実施例3) 蛍光体原料として、SrCO 3 5.40g、Al2O3 5.89g、Eu2O3 0.34g、H3BO3 0.50gの各原料を秤量し、混合した。この混合物をアルミナ製容器に入れ、電気炉に導入し、5vol%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉砕し、再度、電気炉に導入し、5vol%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100℃で2時間焼成し、蛍光体を得た。この蛍光体の組成はSr1.9

E u 0.1A l 6.6O₁₁.9の蛍光体を得た。 X 線回折の結果、斜方晶型の構造を有する S r ₂A l ₆O₁₁の回折パターンを示した。

【0032】(実施例4) 蛍光体原料として、SrCO 3 5.34g、BaCO3 0.38g、Al2O3 5.89g、Eu2O3 0.068g、H3BO3 0.10gの各原料を秤量し、混合した。この混合物をアルミナ製容器に入れ、電気炉に導入し、5vol%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉砕し、再度、電気炉に導入し、5vol%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100℃で2時間焼成し、塩光体を得た。この蛍光体の組成はSr1.88Ba0.1Eu0.02Al6O11の蛍光体を得た。X線回折の結果、斜方晶型の構造を有するSr2Al6O11の回折パターンを示した。

【0033】(実施例5) 蛍光体原料として、SrCO 3 5.01g、BaCO3 0.75g、Al2O3 5.83g、Eu2O3 0.067g、H3BO3 0.10gの各原料を秤量し、混合した。この混合物をアルミナ製容器に入れ、電気炉に導入し、5vol%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉砕し、再度、電気炉に導入し、5vol%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100℃で2時間焼成し、蛍光体を得た。この蛍光体の組成はSr1.78Ba0.2Eu0.02Al6O11の蛍光体を得た。得られた蛍光体の粉末X線回折結果を図1に示す(図1中、2と付した上段のプロファイル)。斜方晶型の構造を有するSr2Al6O11の回折パターンを示した

【0034】(実施例6) 蛍光体原料として、SrCO34.37g、BaCO31.48g、Al2O35.73g、Eu2O30.066g、H3BO30.10gの各原料を秤量し、混合した。この混合物をアルミナ製容器に入れ、電気炉に導入し、5vol%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉砕し、再度、電気炉に導入し、5vol%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100℃で2時間焼成し、蛍光体を得た。この蛍光体の組成はSr1.58Ba0.4Eu0.02Al6O11の蛍光体を得た。X線回折の結果、斜方晶型の構造を有するSr2Al6O11の回折パターンを示した。

【0035】発光評価

実施例1~6の蛍光体を254nmの紫外線、146nm及び172nmの真空紫外線にて発光評価を行った。図2に実施例1と5の蛍光体の146nmの真空紫外線励起による発光スペクトルを示す。図2中、3、4と付した発光スペクトルはそれぞれ実施例1、5の蛍光体の発光スペクトルを示す。また、表1には励起源として254nmの紫外線、表2には励起源として146nmの真空紫外線、表3には172nmの真空紫外線を用いた

蛍光体の発光ピーク波長、発光ピーク強度を示す。すべての蛍光体で146nm及び172nmの真空紫外線励

【0036】 【表1】

起により発光を確認した。

紫外線(25	54nm)での結果			
サンプル	発光ピーク波長	ピーク強度**	発光強度維持率(%)	
	nm		熟劣化試験	経時劣化試験
実施例1	460	1.00	98	98
実施例2	460	1.14	99	99
実施例3	460	1.10	98	99
実施例4	459	1,14	99	99
実施例5	458	1.20	98	99
実施例6	457	1.18	97	98
比較例1	451	1.72	94	97

^{*1:}実施例1のピーク強度を1とした。

【表2】

直空紫外線(146nm)での結果

サンブル	発光ピーク波長	ピーク強度*2	発光強度	維持率(%)
	nm		熟劣化試験	程時劣化試験
実施例1	460	1.00	87	92
実施例2	460	1.21	84	91
実施例3	460	1.16	77	87
実施例4	459	1.19	88	93
実施例5	458	1.22	88	94
実施例6	457	1.28	90	94
比較例1	451	1.35	72	82

^{*2:}実施例1のピーク強度を1とした。

【表3】

真空紫外線(172nm)での結果			
サンプル	発光ピーク波長	ピーク強度*3	
	nm		
実施例1	460	1.00	
実施例2	460	1.20	
実施例3	460	1.12	
実施例4	459	1.15	
実施例5	458	1.20	
実施例6	457	1.21	
比較例1	451	1.30	

*3:実施例1のピーク強度を1とした。

熱劣化試験

実施例1~6の蛍光体について熱劣化試験を行った。結果を表1及び2に示す。254nmの紫外線では、熱劣化はほとんど観察されなかったが、146nmの真空紫外線では熱劣化が観察された。146nmの真空紫外線では、すべての蛍光体で発光強度の維持率は77%以上であり、比較例1のBaMgAI10O17に比べて加熱処理に対し安定であることが確認された。

【0037】経時劣化試験

実施例1~6の蛍光体について、254nmの紫外線、146nmの真空紫外線での経時劣化試験を行った。結果を表1及び2に示す。254nmの紫外線では、経時劣化はほとんど観察されなかったが、146nmの紫外線では経時劣化が観察された。すべての蛍光体で10時間の真空紫外線照射を行った後の発光強度の維持率は87%以上であり、比較例1のBaMgAI10O17に比べて真空紫外線照射に対して安定であることが確認された。

【0038】(比較例1) 蛍光体原料として、BaCO 3 2.52g、MgCO3 1.20g、Al₂O3 6.87g、AlF₃ 0.60g、Eu₂O₃ 0.2 5 g の各原料を秤量し、混合した。この混合物をアルミナ製容器に入れ、電気炉に導入し、4 v o 1%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1500%で2時間焼成した。この焼成物を粉砕後、同条件でもう一度焼成を行った。この焼成物を粉砕し、組成が $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgA_{10}O_{17}$ の蛍光体を得た。得られた蛍光体の粉末 X 線回折の結果、 β —アルミナ構造を有することが確認された。

【0039】この蛍光体の熱劣化試験と経時劣化試験を行った。結果を表1、2に示す。熱処理後の発光強度の維持率は146nmの真空紫外線では72%であった。また、146nmの真空紫外線では経時劣化試験での発光強度の維持率は82%であった。

[0040]

【発明の効果】本発明によれば、高輝度の青色発光を呈し、熱安定性が高く、真空紫外線照射による経時劣化に強い真空紫外線励起用蛍光体を提供できる。また、該真空紫外線励起用蛍光体を用いて、希ガス中の放電で得られる真空紫外線により蛍光体を励起して発光させる発光素子を構成することにより、高輝度の青色発光を呈し、寿命特性の優れた発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

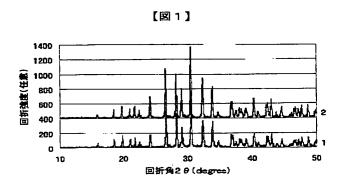
【図1】実施例1、5で得られた蛍光体粉末のX線回折 結果を示す図である。

【図2】実施例1、5で得られた蛍光体粉末の波長=146nmの真空紫外線励起による発光スペクトルを示す図である。

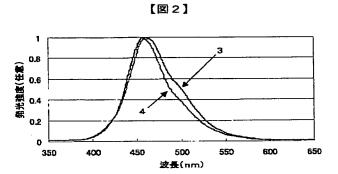
【符号の説明】

1:実施例1のX線回折パターン 2:実施例5のX線回折パターン

3: 実施例1の発光スペクトル



4:実施例5の発光スペクトル



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H001 CA07 XA08 XA13 XA38 XA56 YA63

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:	
☐ BLACK BORDERS	
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES	
☐ FADED TEXT OR DRAWING	
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES	
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS	
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	
П отнер.	

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.